

AN 1976-50600X [27] WPINDEX

TI Silicone grease compsn. - consists of organo-polysiloxane(s) and viscosity increasing agent, pref. zinc oxide or alumina.

DC A26 H07

PA (SHIE) SHINETSU CHEM IND CO LTD

CYC 1

PI JP 51055870 A 19760517 (197627)\*

<--

PRAI JP 1974-117941 19741014

IC C10M007-48

AB JP 51055870 A UPAB: 19930901

Silicone grease compsn. with heat conductivity, oil separation, surface tension and other props. improved, consists of (a) 10-50 wt. pts. of organopolysiloxane(s) of formula (I) and/or (II) (each R = (non) substituted monovalent hydrocarbon group, 5-50% mol. % of total monovalent hydrocarbon group is 2-phenylethyl, 2-phenylpropyl,  $\geq 1$  (6-30C) alkyl, balance methyl;  $m = 0-10$ ,  $n = 3-6$ ), and (b) 90-50 wt. pts. of viscosity increased (pref. zinc oxide, or alumina) Use of (a) imparts a large surface tension and less wetness against various materials, cf. conventional products. The grease hardly enters the very small gaps of synthetic resin parts, giving a reduced tendency for the resin to swell. Large amts. of (b) can be incorporated due to the good oiling props. of the compsn.

FS CPI

FA AB

MC CPI: A06-A00B; A08-M06; H07-



特 許 願

昭和 49 年 10 月 14 日

特許庁長官 齋藤 英雄 殿

1. 発明の名称

シリコーングリース組成物

2. 発明者

住 所 群馬県前橋市大利根町 2 の 24 の 6

氏 名 コイケ 義 (ほか 4 名)

3. 特許出願人

住 所 (居所) 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(206) 信越化学工業株式会社

氏 名 (名称) 代表取締役 小田切 新太郎 (ほか 1 名)

4. 代理人 住 所 〒 103 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 9 番地

永井ビル (電話東京 (270) 0858, 0859)

氏 名 山本 亮

5. 添付書類の目録 (I) 明細書 1 通

(ii) 願書副本 1 通  
(iii) 委任状 2 通

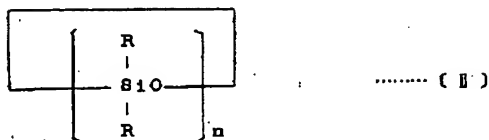
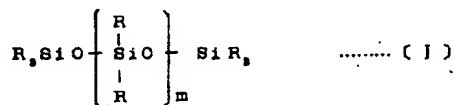
明 細 書

1. 発明の名称

シリコーングリース組成物

2. 特許請求の範囲

i) 下記一般式 (I) および/または (II):



(式中、R はそれぞれ同種もしくは異種の置換または非置換の一価炭化水素基であり、その全一価炭化水素基の 5 ~ 50 モル% は 2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基または炭素数 6 ~ 30 のアルキル基から選択される 1 種

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-55870

⑬公開日 昭51. (1976) 5. 17

⑭特願昭 49-117841

⑮出願日 昭49. (1974) 10. 14

審査請求 有 (全 6 頁)

庁内整理番号

7011 46

⑮日本分類

44 B101

⑮ Int. Cl<sup>2</sup>

C10M 7/48

もしくは 2 種以上、残余はメチル基である。m は 0 ~ 1,000 の整数、n は 3 ~ 6 の整数である。) で示されるオルガノポリシロキサン

10 ~ 50 重量部

ロ) 増粘剤 90 ~ 50 重量部  
からなるシリコーングリース組成物。

3. 発明の詳細な説明

この発明は諸特性を改良したシリコーングリース組成物に関するものである。

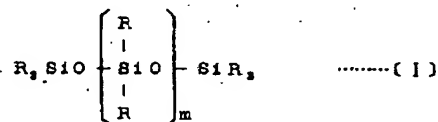
従来、シリコーングリースとしては、ジメチルポリシロキサンあるいはメチルフェニルポリシロキサンなどのオルガノポリシロキサンに、ベントナイト、カーボンブラック、微粉末シリカ、金属石けんなどの増粘剤を添加配合してなるものが公知とされ、このものは温度変化に伴う粘度変化が少なく、また一般の種々の炭化水素系の潤滑油を基油としてなるグリースに比較して耐熱性が顕

著にすぐれているため各種の分野に広汎に使用されている。

しかしながら、この種のシリコングリースは熱伝導性が低く、また油分離を起しやすく、この分離した油の表面張力が小さいため、機械装置、軸受、電子部品などに使用した場合に分離した油がわずかな間隙にも侵入し、各種の保護被膜や合成樹脂製部品などを膨潤させ、またそれらに亀裂を生ぜしめるという不利があつた。

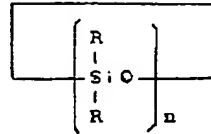
この発明は上記したような従来の欠点を解決したシリコングリース組成物を提供しようとするものであつて、これは

イ) 下記一般式(I)および/または(II)：



これを説明すると、本発明の組成物に使用されるイ) 成分は上記した一般式(I)および/または(II)で示されるオルガノポリシロキサンであつて該一般式(I)および(II)中、Rはメチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、ステアシル基、2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基などから選択される1種もしくは2種以上の置換もしくは非置換の一端炭化水素基であり、mは0~1000、好ましくは200以下の整数、nは3~6の整数である。これはmが1000をこえると、一般式(I)で示されるオルガノポリシロキサンの粘度が増大し、増潤剤を加してシリコングリースを調製することが困難となるからであり、またnが7をこえると該一般式(II)で示される環状オルガノポリシロキサンの合成が困難となるからである。

上記一般式(I)もしくは(II)で示されるオルガノポリシロキサンはけい素原子に直結した全一価



.....(II)

(式中、Rはそれぞれ同様もしくは異種の置換もしくは非置換の一端炭化水素基であり、その全一端炭化水素基の5~50モル%は2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基または炭素数6~30のアルキル基から選択される1種もしくは2種以上、残余はメチル基である。nは0~1000の整数、mは3~6の整数である。)で示されるオルガノポリシロキサン

10~50重量部

ロ) 増潤剤

90~50重量部

からなるものであつて、このものは高い熱伝導性を有し、油分離を起さず、また合成樹脂製部品などを膨潤させることが全くなく、各種機械装置、軸受、電子部品などに好適に使用される。

炭化水素基の5~50モル%は2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル基あるいはヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、ステアシル基などの炭素数6~30のアルキル基から選択される1種もしくは2種以上であり、また残余はメチル基であることが必要とされる。

上記した一般式(I)もしくは(II)で示されるオルガノポリシロキサンは従来公知の種々の方法によつて合成することができる。たとえば一般式(I)で示されるオルガノポリシロキサンはオルガノクロロシラン類の1種もしくは2種以上の所要割合の混合物を(共)加水分解・縮合することにより容易に合成することができ、また一般式(II)で示される環状オルガノポリシロキサンは、シオルガノクロロシランを加水分解する方法あるいは鎖状オルガノポリシロキサンをクラッキングする方法などにより合成することができる。

このイ) 成分としてのオルガノポリシロキサン

の表面張力は24ダイン/cm (25℃) 以上であり、これは従来シリコングリース<sup>に</sup>基油として使用されていたジメチルポリシロキサンの表面張力(約21ダイン/cm、25℃)に比較して大きい。ため、種々の材質に対するぬれがはるかに小さく、機械装置、軸受、電子部品などに塗布した場合、それらの間隙、とくに合成樹脂製部分にある微小な間隙に侵入する現象がおきにくく、さらに本発明のオルガノポリシロキサンはジメチルポリシロキサンに比して、種々の機械装置、軸受、電子部品などに使用されるジャンクションコート材、パツファーコート材、モールド材などの合成樹脂製材料を膨潤させることがきわめて少ない。たとえばそれらの合成樹脂製材料をそれらのシロキサン中に浸漬し、温度125℃で72時間経過後の膨潤率を測定すると、ジメチルポリシロキサンが合成樹脂材料を30~50%膨潤させるのに対して、本発明に使用されるオルガノポリシロキサンにお

込み、温度100~250℃で攪拌したのち、冷却し、ついで三本ロール、ペイントロールなどを使用し混練する方法あるいはイ) およびロ) 成分を三本ロールなどにて混練し、ついで加熱する方法、などを採用することができ、イ) 成分とロ) 成分の配合割合は、該イ) およびロ) 成分の種類、粘度あるいは所望のシリコングリースの稠度などに応じて広範囲にわたって種々変化させることができるが、本発明の目的を達成する見地から、イ) 成分10~50重量部に対してロ) 成分90~50重量部の範囲とすることが必要とされ、とくに高い熱伝導性を得るにはイ) 成分10~40重量部に対してロ) 成分90~60重量部とすることが好ましい。

なお、本発明のシリコングリース組成物には必要に応じて通常グリースに配合される各種の添加剤を添加してもよく、具体的にはイソプロポキシジフェニルアミン、フェニル- $\alpha$ -ナフテルア

ミンなどは膨潤率が3~6%であり、また、本発明に使用されるオルガノポリシロキサンは油性がきわめて良好であり、増滑剤を多量に添加することができるというすぐれた特性をもっている。

つきに本発明の組成物に使用される増滑剤は、前記した一般式(1)または(2)で示されるオルガノポリシロキサンの稠度を所望のグリース状態に調整するために使用されるものであつて、これにはステアリン酸リチウムなどの金属石けん類、微粉末シリカ、けい酸土、酸化亜鉛、アルミナ、酸化チタンなどの金属酸化物、カーボンブラック、粘土、さらにアリル尿素、フタロシアニン<sup>1)</sup>、インダスレン、フツ素樹脂粉末、ボロンナイトライドなどが例示され、本発明においては酸化亜鉛、アルミナなどが最も好ましい。

本発明のシリコングリース組成物を調製するにあつては、たとえばイ) およびロ) 成分を均一に配合し、これを攪拌装置を附した加熱釜に仕

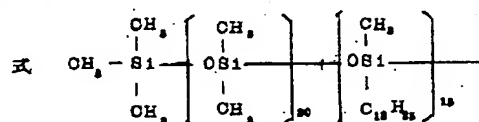
ミンなどのアミン系化合物あるいはジラウリルセレンナイドなどのセレン系化合物などの酸化防止剤、トリクレジルホスフェート、リネオール酸メチルなどの油性向上剤が例示され、これらの添加量は本発明の目的を損なわない限り任意とされる。

つきに本発明の実施例をあげるが、各例中部とあるのはすべて重量部を示したものであり、また熱伝導率および離油度は下記のようにして測定したものである。

熱伝導率：柴山科学器械製作所製、熱伝導率測定装置 SS-TO-18 を使用した。

離油度：JIS K-2570に準じ温度200℃で24時間の条件で測定した。

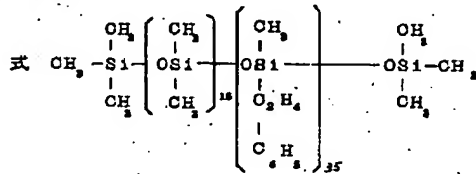
#### 実施例 1.





リシロキサン 20 部に、酸化亜鉛 80 部を加え、ベイントロールで混練したのち、温度 185℃で 2 時間加熱混合し、ついで冷却し、グリースを得た。このグリースの熱伝導率は  $1.1 \times 10^{-3} \text{ cal/sec, } ^\circ\text{C, cm}$ 、離油度は 0.32% であった。比較のために重合度 37 のジメチルポリシロキサンを基油として前記と同様にグリースを調製した。このものの熱伝導率は  $5.7 \times 10^{-4} \text{ cal/sec, } ^\circ\text{C, cm}$  であり、離油度は 2.1% であった。

#### 実施例 2



た。このグリースの熱伝導率は  $5 \times 10^{-3} \text{ cal/sec, } ^\circ\text{C, cm}$ 、離油度 0.37% であった。またこのグリースをシリコン樹脂封止形パワートランジスタに塗布し、25℃で 30 分間、ついで 120℃で 30 分間放置し、これを 1 サイクルとして 1000 サイクルのヒートサイクルテストを試みたところ、このトランジスタには何ら異常は認められなかった。

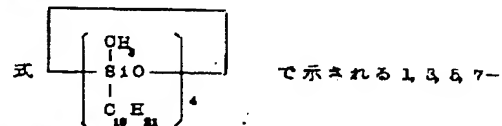
比較のために 1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサンを基油としてシリコングリースを前記と同様に調製した。このグリースの熱伝導率は  $8.2 \times 10^{-4} \text{ cal/sec, } ^\circ\text{C, cm}$ 、離油度 4.2% であった。また得られたグリースをシリコン樹脂封止形パワートランジスタに塗布し前記した方法と同様にヒートサイクルテストをしたところ、5 サイクルで樹脂封止部分に亀裂が生じた。

特開 51- 55870 (4)

で示される直鎖状シオルガノポリシロキサン 25 部に、アルミナ 75 部を加え実施例 1 と同様にシリコングリースを調製した。このグリースの熱伝導率は  $0.9 \times 10^{-3} \text{ cal/sec, } ^\circ\text{C, cm}$ 、離油度は 0.34% であった。

比較のために重合度 52 のジメチルポリシロキサンを基油として前記と同様にグリースを調製し、その熱伝導率を測定したところ、 $7.8 \times 10^{-3} \text{ cal/sec, } ^\circ\text{C, cm}$ 、離油度は 1.9% であった。

#### 実施例 3.



テトラメチル-1, 3, 5, 7-

テトラデシルシクロテトラシロキサン 35 部に、微粉末シリカ 64.8 部および酸化防止剤としてアンタージ RO (川口化学工業株式会社製) 0.2 部を加え、実施例 1 と同様にグリースを調製し

#### 6. 前記以外の発明者および特許出願人

##### 1) 発明者

住所 群馬県甘楽郡妙義町大字上高田 203 の 5  
氏名 高橋 孝行

住所 東京都小平市上水本町 1450 番地  
氏名 石井 孝行

住所 東京都小平市上水本町 1450 番地  
氏名 今井 文我

住所 東京都小平市上水本町 1450 番地  
氏名 吉岡 利明

##### 2) 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号  
名称 (510) 株式会社 日立製作所  
取締役社長 吉山 博吉

## 手続補正書(自発)

昭和51年1月14日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

### 1. 事件の表示

昭和49年特許願第117941号

### 2. 発明の名称

シリコーングリース組成物

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

名称 (510) 株式会社 日立製作所

### 4. 代理人

住所 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地 永井ビル  
(電話東京(270) 0888, 0889)

氏名 花井 山 本 亮 一

る。

「本発明グリースの用途は種々考えられるがその性質からして合成樹脂と接する部分の熱媒体用グリースとしての用途に適しており、とくには半導体装置の放熱板に取付けるときの放熱グリースとして有用である。」

9) 第10頁8行における「熱伝導率および離油度は」を「熱伝導率、離油度および膨潤度は」と訂正する。

10) 第10頁12行における「JIS K-2570」を「JIS K 2570」と訂正する。

11) 第10頁13行と14行との間に下記事項を挿入する。

「膨潤度; JIS K 6301 の12-5-1,  
12-5-2の方法に準じて行い、  
250℃72時間の条件で測定した。」

12) 第11頁5行～12行「ベイントロールで…  
2.1%であつた。」をつぎのように訂正する。

### 6. 補正の対象

明細書

### 7. 補正の内容

- 1) 第3頁6行における「軸受、」を削除する。
- 2) 第4頁下4行における「このものは高い熱伝導性」を「このものは従来品と同等もしくはそれ以上の熱伝導性」と訂正する。
- 3) 第4頁最下行における「軸受、」を削除する。
- 4) 第7頁6行および10行における「軸受、」をそれぞれ削除する。
- 5) 第8頁12～13行における「インダスレン」を「インダンスレン」と訂正する。
- 6) 第8頁14行における「などが例示され、」を「などが例示されるが、」と訂正する。
- 7) 第9頁4～5行「を三本ロール……採用することができ」を「を単に三本ロールなどにて混練する方法などを採用することができ」と訂正する。
- 8) 第10頁5行と6行との間に下記事項を挿入す

「三本ロールで混練し、グリースを得た。このグリースの熱伝導率は  $1.1 \times 10^{-3} \text{ cal/sec, } ^\circ\text{C, cm}$ 、離油度は0.32%であり、電子部品に使用するジャンクションコート材を試験片として測定した膨潤度は3.2%であつた。

比較のために重合度37のシメチルポリシロキサンを基油として前記と同様にグリースを調製した。このものの熱伝導率は  $0.9 \times 10^{-3} \text{ cal/sec, } ^\circ\text{C, cm}$  で、離油度は2.1%であり、ジャンクションコート材の膨潤度は45%に達した。」

13) 第12頁5行～9行「度は0.34%……1.9%であつた。」をつぎのように訂正する。

「度は0.34%であり、電子部品に使用するジャンクションコート材の膨潤度は3.8%にすぎなかつた。

比較のために重合度52のシメチルポリシロキサンを基油として前記と同様にグリースを調

製したが、このグリースの熱伝導率は

$0.8 \times 10^{-3} \text{ cal/sec, cm}$ 、粘度は 1.9

であり、シヤンクシヨンコート材の膨潤度は

4.8 倍であつた。」

14) 第 12 頁下 4 行における「テトラデシルシクロ  
.....」を「テトラデシルシクロ.....」と訂正  
する。

15) 第 13 頁 1 行における「 $5 \times 10^{-3}$ .....」を  
「 $5 \times 10^{-4}$ .....」と訂正する。

16) 第 13 頁 9 行における「1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オ  
クタメチル」を「オクタメチル」と訂正する。

17) 第 13 頁 12 行における「 $8.2 \times 10^{-4}$ 」を  
「 $6.0 \times 10^{-4}$ 」と訂正する。

以 上